

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 28 MAY 2004

WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts B02/0152PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/08317	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28.07.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29.07.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07D301/12, C07D301/12		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 27.02.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 27.05.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Stroeter, T Tel. +49 89 2399-8088 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-17 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-11 eingegangen am 12.05.2004 mit Schreiben vom 12.05.2004

Zeichnungen, Blätter

1/3-3/3 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung, Seiten:
 - ☐ Ansprüche, Nr.:
 - ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-11
Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-11
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-11
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1 Dokumente zum Stand der Technik

D1: WO-A-0007965

D2: US-A-5349072

D3: EP-A-1266892 (& WO-A-0170712)

D1 und D2 zeigen u.a. ein zweistufiges Herstellungsverfahren für Propylenoxid welches aus einem isothermischen und einem adiabatischen Teil besteht. D3 zeigt ein Epoxidationsverfahren bei dem ein Reaktand, das Peroxid, über mehrere Stellen verteilt im Reaktor eingespeist wird, um eine bessere Verteilung des Reaktanden über den Katalysator zu erreichen.

2 Neuheit (Artikel 33(2) PCT)

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oxiranen ausgehend von organischen Verbindungen, welche mit Hydroperoxid in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Katalysators umgesetzt werden. Dabei wird nicht umgesetztes Hydroperoxid nach der Umsetzung (i) in Schritt (ii) abgetrennt und erneut wie in D1 beschrieben in Schritt (iii) mit der jeweiligen zu oxidierenden organischen Verbindung umgesetzt.

Der Schritt (iii) unterscheidet sich vom Verfahren aus D1, D2 darin, das er in einem Rohrreaktor durchgeführt wird, der mindestens zwei Einspeisestellen oder mindestens zwei Ablaufstellen oder mindestens zwei Einspeisestellen und mindestens zwei Ablaufstellen besitzt, wohingegen Verfahren zum Stand der Technik mit Rohrreaktoren arbeiten, die nur jeweils eine Einspeise- bzw. Ablaufstelle besitzen. D3 (insbesondere Fig. 2 und Seite 3, Zeilen 24-44) zeigt einen Festbett-Flowreaktor der über eine Vielzahl an Festbettkatalysatoren verfügt und der mehrere Einlasstellen für das Peroxid hat, jedoch nicht für das gesamte Reaktandengemisch wie im vorliegenden Fall.

Das in den Ansprüchen 1-11 beanspruchte Verfahren ist somit neu.

3 . Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT)

Die vorliegende Anmeldung beschäftigt sich mit dem Problem, ein alternatives Verfahren zur Epoxydation von Olefinen bereitzustellen, in dem der verwendete Katalysator im nachgeschalteten Rohrreaktor eine verringerte Abnahme seiner Aktivität und somit eine erhöhte Standzeit aufweist. Die Lösung liegt in der Verwendung eines Rohrreaktors der mehrere Einspeisestellen und/oder Ablaufstellen besitzt, so daß das Reaktandengemisch und/oder das Produktgemisch bei kontinuierlichem Betrieb an unterschiedlichen Reaktionszonen eingeführt bzw. abgeführt werden kann, um eine möglichst gleichmäßige "Belastung" des Katalysators zu erreichen. Die gleiche Problemstellung wird im nächstliegenden Stand der Technik D3 auf andere Art gelöst (Festbett-Flowreaktor der über eine Vielzahl an Festbettkatalysatoren verfügt, siehe Punkt 2), daher kann die vorliegende technische Lösung gegenüber D3 - selbst in Kombination mit D1 oder D2 welche keinerlei Aussagen über Katalysatoraktivität bzw. Katalysatorauslastung beinhalten sondern nur das Prinzip der zwei nacheinander geschalteten Reaktoren zur besseren Ausnutzung des Peroxids offenbaren - als nicht-nahegelegt und daher erfinderisch bezeichnet werden. Demnach ist der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-11 erfinderisch.

Anmerkung: In dem vorliegenden Anspruch 1 ist nun klagestellt, daß die Umsetzung (iii) in einem zweiten, vom ersten (Haupt)reaktor getrennten, speziellen Nach(reaktor) durchgeführt wird und das dieser adiabatisch ist. Zudem sind für nun die Lage der Einspeisestellen und Ablaufstellen im Rohrreaktor - durch Aufnahme der Merkmale (b), (c) und (d) aus dem ursprünglichen Anspruch 3 als feste Bedingung - geeignet angegeben. Demnach sind nun in Anspruch 1 alle wesentlichen Verfahrensmerkmale enthalten.

4 Industrielle Anwendbarkeit (Artikel 33(4) PCT)

Die Ansprüche 1-11 sind industriell anwendbar.

Neue Patentansprüche 1 bis 11

1. Verfahren zur Herstellung von Oxiranen durch Umsetzung einer organischen
5 Verbindung mit einem Hydroperoxid in Anwesenheit eines Lösungsmittels und eines
Katalysators, umfassend wenigstens die Schritte (i) bis (iii):

- (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung unter Erhalt
10 eines Produktgemisches, umfassend die umgesetzte organische Verbindung
und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
(ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i)
resultierenden Mischung,
(iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit der
organischen Verbindung,

15 wobei die Umsetzung in den Schritten (i) und (iii) in zwei getrennten Reaktoren und
in Schritt (iii) in einem adiabatischen Rohrreaktor erfolgt, der mindestens zwei
Einspeisestellen für das Reaktionsgemisch, das wenigstens die organische
Verbindung, das Hydroperoxid und das Lösungsmittel umfasst, oder mindestens
20 zwei Ablaufstellen für das Produktgemisch, oder mindestens zwei Einspeise- und
mindestens zwei Ablaufstellen besitzt, wobei mindestens eine Einspeisestelle am
Boden des Reaktors angebracht ist, mindestens eine Ablaufstelle am Kopf des
Reaktors angebracht ist und mindestens eine Einspeise- oder Ablaufstelle oder
Einspeise- und Ablaufstelle an der Seite des Reaktors angebracht ist/sind.

- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (i) ein isothermer
Festbettreaktor und in Stufe (iii) als Rohrreaktor ein Festbettreaktor verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrreaktor
30 mindestens eines der Merkmale (a), (e) und (f) aufweist:

- (a) seine Längsachse ist vertikal angeordnet,
(e) die Zahl der Einspeisestellen beträgt maximal 10,
(f) die Zahl der Ablaufstellen beträgt maximal 10.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch dem Rohrreaktor über alle Einspeisestellen gleichzeitig zugeführt wird.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch dem Rohrreaktor ausschließlich über die oberste Einspeisestelle zugeführt wird, wobei nach Absinken des Hydroperoxid-Umsatzes bis auf einen vorher definierten Schwellenwert das Reaktionsgemisch über die nächst niedriger angebrachte Einspeisestelle zugeführt wird.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgemisch dem Rohrreaktor ausschließlich über die unterste Ablaufstelle entnommen wird, wobei nach Absinken des Hydroperoxid-Umsatzes bis auf einen vorher definierten Schwellenwert das Produktgemisch über die nächst höher angebrachte Ablaufstelle entnommen wird.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig mit dem Reaktionsgemisch eine Teilmenge des Reaktionsgemisches oder des Lösungsmittels an der untersten Einspeisestelle des Rohrreaktors eingespeist wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass jede Einspeisestelle über eine Vorrichtung verfügt, über die das Reaktionsgemisch über den gesamten Querschnitt des Rohrreaktors gleichmäßig verteilt wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Einspeisung in den Rohrreaktor der pH-Wert des Reaktionsgemisches 2 bis 6 und die Temperatur 0 bis 120 °C sowie der Druck im Rohrreaktor 1 bis 100 bar beträgt.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Verbindung Propylen und als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid eingesetzt wird, das Oxiran Propylenoxid ist, und die Umsetzung in Methanol als Lösungsmittel an einem heterogenen Katalysator, der ein Zeolith umfasst, durchgeführt wird.
- 35 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeolith TS-1 ist.

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference B02/0152PC	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/008317	International filing date (day/month/year) 28 July 2003 (28.07.2003)	Priority date (day/month/year) 29 July 2002 (29.07.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07D 301/12, CO7D301/12		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 February 2004 (27.02.2004)	Date of completion of this report 27 May 2004 (27.05.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/EP2003/008317

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-17, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages 1-11, filed with the letter of 12 May 2004 (12.05.2004)
- ☒ the drawings:
 pages 1/3-3/3, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 03/08317

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Prior art documents

D1: WO-A-0007965

D2: US-A-5349072

D3: EP-A-1266892 (& WO-A-0170712)

D1 and D2 each disclose *inter alia* a two-step method of producing propylene oxide in a reactor system comprising an isothermal and an adiabatic segment. D3 discloses an epoxidation method in which a reactant, the peroxide, is fed into the reactor at a number of points in order to achieve a better distribution of the reactants across the catalyst.

2. Novelty (PCT Article 33(2))

The present application relates to a method of producing oxiranes based on organic compounds, which oxiranes are reacted with hydroperoxide in the presence of a solvent and a catalyst. The non-reacted hydroperoxide from reaction (i) is separated in step (ii) and, as described in D1, is newly reacted in step (iii) with the organic compound to be oxidized.

Step (iii) differs from the methods in D1 and D2 in that it is carried out in a tubular reactor that has at least two feed points or at least two outlet points, or at least two feed points and at least two outlet points, whereas the methods of the prior art work with tubular reactors that have only one feed point and one outlet point. D3 (in particular figure 2 and page 3, lines 24-44) discloses a fixed-bed flow reactor that has a number of fixed-bed catalysts and several feed points for the peroxide, but not for the entire reactant mixture as in the present case.

The method claimed in claims 1 to 11 is therefore novel.

3. Inventive step (PCT Article 33(3))

The present application addresses the problem of providing an alternative method for the epoxidation of olefins in which the catalyst used has less decrease in activity and thus a longer service life in the tubular reactor connected downstream. The problem is solved by the use of a tubular reactor that has a number of feed points and/or outlet points so that the reactant mixture and/or product mixture can be fed or discharged in different reaction zones during continuous operation in order to achieve the most uniform "load" on the catalyst. The same problem is solved in a different way in the closest prior art, D3 (fixed-bed flow reactor that has a number of fixed-bed catalysts; see point 2), and the present technical solution can therefore be regarded as non-obvious and therefore inventive in relation to D3, even in combination with D1 or D2, which do not mention anything about the catalyst activity or

catalyst capacity, but disclose only the principal of two reactors connected in series for improved utilization of the peroxide. The subject matter of the present claims 1 to 11 is therefore inventive.

Note: it is now clear in the present claim 1 that reaction (iii) is carried out in a second, specific (post) reactor that is separate from the first (main) reactor and that this (post) reactor is adiabatic. In addition, the location of the feed points and outlet points in the tubular reactor is now appropriately defined as a set requirement by the incorporation of features (b), (c) and (d) from the original claim 3. Hence all essential method features are now included in claim 1.

4. Industrial applicability (PCT Article 33(4))

Claims 1 to 11 are industrially applicable.